

**Toner processes.**

Patent Number:  EP0613057, B1  
Publication date: 1994-08-31  
Inventor(s): KMIECIK-LAWRYNOWICZ GRAZYNA E (CA); PATEL RAJ D (CA); SACRIPANTE GUERINO G (CA)  
Applicant(s): XEROX CORP (US)  
Requested Patent:  JP6250439  
Application Number: EP19940301297 19940224  
Priority Number (s): US19930022575 19930225  
IPC Classification: G03G9/08  
EC Classification: G03G9/08B2, G03G9/08B8  
Equivalents: CA2112988, DE69413270D, DE69413270T,  US5346797  
Cited patent(s): EP0162577; EP0115219; FR2075451; JP62108261; JP63080838; JP2105163

---

**Abstract**

A process for the preparation of toner compositions comprising (i) preparing a pigment dispersion in a solvent, which dispersion comprises a pigment, an ionic surfactant and optionally a charge control agent; (ii) shearing the pigment dispersion with a latex mixture comprised of a counterionic surfactant with a charge polarity of opposite sign to that of the ionic surfactant, a nonionic surfactant and resin particles, thereby causing a flocculation or heterocoagulation of the formed particles of pigment, resin and charge control agent to form electrostatically bound toner size aggregates; and (iii) heating the statically bound aggregated particles to form the toner composition comprising polymeric resin, pigment and optionally a charge control agent.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-250439

(43)公開日 平成6年(1994)9月9日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

G 0 3 G 9/087

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/ 08

3 8 1

審査請求 未請求 発明の数1 O.L (全9頁)

(21)出願番号 特願平6-20535

(22)出願日 平成6年(1994)2月17日

(31)優先権主張番号 0 2 2 5 7 5

(32)優先日 1993年2月25日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 590000798

ゼロックス コーポレイション  
XEROX CORPORATION  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14644  
ロチェスター ゼロックス スクエア  
(番地なし)

(72)発明者 グラジナ イー. クミチェック - ラリ  
ノウィッチ  
カナダ国 エル7エム 1アール1 オン  
タリオ州バーリントン パークゲート ク  
レセント 3067

(74)代理人 弁理士 中島 淳 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 トナー組成物の製造方法

(57)【要約】

【目的】 微粉碎及び／又は分級工程を用いることなく、経済的且つ高収率でトナー組成物を提供する。

【構成】 顔料及びアルキルベンジルジメチルアンモニウムクロリド(カチオン性)界面活性剤の分散液を調製し、ステレン、ブチルアクリレート、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(アニオン性)界面活性剤及びポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(ノニオン性)界面活性剤を含むラテックス混合物を前記分散液と共に剪断し、静電的に結合したトナー寸法の凝集体を形成し、そして加熱する。

1

2

## 【特許請求の範囲】

- 【請求項1】 (i) 溶媒中に顔料の分散物を調製し、ここに該分散物は、顔料、イオン性界面活性剤及び隨意に電荷調節剤を含み；  
 (ii) 顔料の分散物を、前記イオン性界面活性剤とは逆の電荷極性を有する反対イオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤及び樹脂粒子を含むラテックス混合物と共に剪断し、それによって、顔料、樹脂及び隨意の電荷調節剤から形成された粒子の凝結即ちヘテロコアギュレーションを生じさせ、静電的に結合したトナー寸法の凝集体を形成し；そして、  
 (iii) 静電的に結合した凝集粒子を加熱し、高分子樹脂、顔料及び隨意の電荷調節剤を含むトナー組成物を形成すること、  
 を含むトナー組成物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、概して、トナー工程に関し、より詳細には、トナー組成物の製造用の凝集(aggregation) 及び融合(cocalescence) 工程に関する。本発明は、その具体例において、既知の微粉碎及び／又は分級方法を用いることなく、トナーを経済的に製造することに関し、ここで、約1～約25μm、好ましくは1～約10μmの平均体積径並びに狭いGSD特性を有するトナーを得ることができる。得られたトナーは、カラー工程及びリソグラフィを含む既知の電子写真画像形成及び印刷工程に選択され得る。本発明は、その具体例において、イオン性界面活性剤を含む水性混合物中において顔料及び隨意に電荷調節剤若しくは添加剤を分散し、そして前記混合物を、該顔料分散物の該イオン性界面活性剤と逆の電荷を有する反対イオン性界面活性剤とノニオン性界面活性剤とを含む水溶液中に、体積径が約0.05～約2μmの懸濁樹脂粒子を含むラテックス混合物と共に剪断し、それによって、樹脂粒子、顔料粒子及び隨意に電荷調節剤を凝結（フロキュレーション）させ、次いで、樹脂、顔料及び隨意に電荷調節粒子を含み且つ、約0.5～約5μmの静電的に結合した凝集体を形成していると考えられている前記凝結混合物を攪拌し、それから加熱して約1～約25μmの平均粒子体積径を有するトナーを生成することを含む方法に関する。加熱段階において、前記凝集体粒子は互いに融着しトナーを形成することと考えられる。本発明は他の具体例において、プリンクマン・ポリトロン(Brinkman Polyttron)のような高剪断装置又は微流動化装置若しくはソニケータを用いて、カチオン性界面活性剤例えばベンザルコニウムプロミド[SANIZOL B-50(商品名)]を含む水性混合物中に、顔料例えばHELIOPEN BLUE(商品名)又はHOSTAPERM PINK(商品名)をまず分散し；その後、該混合物を、アニオン性界面活性剤例えばドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

【例えればNEOGEN R(商品名)又はNEOGEN SC(商品名)】及びノニオン性界面活性剤例えばアルキルフェノキシポリ(エチレンオキシ)エタノール【例えればIGEPAL 897(商品名)又はANTAROX 897(商品名)】を含む水性界面活性剤混合物に、スチレンブタジエンが含まれ且つブロックハーベン・ナノサイザー(Brookhaven nanosizer)による測定で0.01～約0.5μmの粒子寸法範囲を有する懸濁樹脂粒子のラテックス例えばPLIOTONE(商品名)で剪断し、それによって、樹脂粒子と顔料粒子との凝結即ちヘテロコアギュレーションを得て；そして、更に攪拌することによって、コルターカウンター[マイクロサイザーII(Microsizer II)]による測定で約0.5～約10μmの平均直径寸法の範囲となる静電的に結合された凝集体の形成をもたらし；その後、加熱して重合体及び顔料粒子の粒子融合即ち共融合(coalescence)をもたらし；それから、例えれば湯で洗浄して、界面活性剤を除去し、乾燥することを含む現場プロセスに関する。該プロセルにより、種々の粒子寸法直径例えば、1～12μmの平均体積粒子径を有する樹脂と顔料とを含むトナー粒子を得ることができる。前述のトナーは、優れたライン及びソリッドの解像度を有するカラー画像の現像において特に有用であり、ここで背景の染みは実質的に全く現れない。理論に制限されることは望まないが、樹脂粒子及び該樹脂粒子に吸着したアニオン性界面活性剤を含む樹脂混合物と、顔料と該顔料表面に吸着したカチオン性界面活性剤を含む顔料混合物との中性化により凝結即ちヘテロコアギュレーションが形成されると考えられる。高剪断段階は初期形成された大きな凝集体を分散し、負に帯電し且つ約0.5～約5μmの体積径を有する顔料と樹脂粒子を含む、安定化された凝集体の形成を促進する。その後、加熱して、凝集粒子をトナー複合材料に溶融又は融合する。更に、他の具体例では、イオン性界面活性剤は、顔料混合物が顔料粒子及びアニオン性界面活性剤を含み且つ懸濁樹脂粒子混合物が樹脂粒子及びカチオン性界面活性剤を含むように交換でき；次いで本文中に説明される均質化により凝結される工程を確実にし；次いで、均質化混合物の攪拌によって、静電的に結合された凝集体を形成し、加熱後にトナーを形成する。

## 【0002】

【従来の技術】 トナーの製造に関して多くの方法が知られている。例えれば米国特許第4,996,127号には、酸性若しくは塩基性極性基を有するポリマーの第1粒子を含む第2粒子と着色剤とに関連したトナーが開示されており、また米国特許第4,797,339号には、樹脂乳化重合によるトナーの製造方法が開示されている。しかしながら、これらの方法では、トナー収率は60%以下であり、また、これら的方法を用いると、例えれば所望のGSDを得るために、分級工程を必要とし

た。

**【0003】**

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、例えば優れた顔料分散性及び狭いGSD（幾何寸法分布）を有する、ブラック及びカラートナー組成物の簡単且つ経済的な直接的製造方法を提供することである。

**【0004】**更に本発明の他の目的は、紙支持体への定着後に、トナー及び紙に適合してガードナーグロス計による測定で20～70GGUのグロスを有する画像が得られるトナーの製造方法を提供することである。

**【0005】**更に本発明の目的は、約110～約150℃の低い融着温度を有し且つ約50～約60℃の優れたブロッキング(blocking)特性を有するトナー組成物を提供することである。

**【0006】**更にまた、本発明の他の目的は、高い映写効率例えばミルトンーロイ(Milton-Roy)から市販されているマッチスキヤンII(Match Scan II)分光光度計による測定で約75～約95%効率を有するトナー組成物を提供することである。

**【0007】**更に、本発明の目的は、紙にカールを低度にしか或いは全くもたらさないトナー組成物を提供することである。

**【0008】**本発明の他の目的は、狭いGSDを有し且つ優れた顔料分散性の小寸法にされたトナー粒子を、ラテックス粒子の凝集即ち水及び界面活性剤中に分散された顔料粒子とMICR懸濁粒子との凝集により製造する方法にある。次いで、トナー寸法の凝集顔料を、例えば加熱により融合させる。具体例において粒子寸法及びGSDの制御に関して重要な要素には、顔料分散物に用いられる界面活性剤の濃度、ラテックス中の成分例えばアクリル酸の濃度、融合の温度及び融合の時間が含まれる。

**【0009】**

【課題を解決するための手段】本発明のこれら及び他の目的は、提供されたトナー及びその製造方法によって実施例において達成された。本発明の実施例において、凝結即ちヘテロコアギュレーション及び融合工程によって、トナー組成物の経済的な直接的製造方法が提供される。

**【0010】**具体例において、本発明は、まずイオン性顔料分散物を達成する即ち生成すること、例えば少なくとも1種の顔料例えばフタロシアニン、キナクリドン若しくはローダミンB型と、カチオン性界面活性剤例えばベンザルコニウムクロリドとの水性混合物を、高剪断装置例えばプリンクマン・ポリトロンを用いて分散し、その後、該混合物を、高剪断装置例えばプリンクマン・ポリトロン又はソニケータ若しくは微流動化装置を用いて、アニオン性界面活性剤例えばドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム及びノニオン性界面活性剤を含む水性界面活性剤混合物中、ポリマー粒子例えばスチレンブタ

ジエン又はスチレンブチルアクリレートであり且つ、

0.01～約0.5μmの範囲の粒子寸法を有するものを含む懸濁樹脂混合物と共に剪断し；顔料粒子上に吸着したカチオン性界面活性剤と樹脂粒子上に吸着した反対の電荷を有するアニオン性界面活性剤との中性化によって生じた該樹脂粒子と顔料粒子との凝結即ちヘテロコアギュレーションを得；更に該混合物を250～500rpmで機械式攪拌器を用いて攪拌し、約0.5～約10μmの範囲の静電的に安定化した凝集体を形成させ；そして、約60～約95℃で加熱し、該ポリマーと顔料粒子との粒子融着又は融合をもたらし；それから、例えば湯で洗浄し、界面活性剤を除去し、例えばエアロマティック流体流動床乾燥器を用いて乾燥し、それによって、種々の粒子寸法例えばコルターカウンターによる測定で約1～約10μmの平均体積粒子径を有する樹脂及び顔料を含むトナー粒子を得ることができることを含むトナー組成物の製造方法に向けられているものである。

**【0011】**本発明の実施例には、

(i) 溶媒中に顔料の分散物を調製すること、ここで該分散物は、顔料、イオン性界面活性剤及び随意に電荷調節剤を含み；

(ii) 顔料の分散物を、前記イオン性界面活性剤とは逆の電荷極性を有する反対イオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤及び樹脂粒子を含むラテックス混合物と一緒に剪断し、それによって、顔料、樹脂及び電荷調節剤とで形成された粒子の凝集即ちヘテロコアギュレーションを生じさせ、静電的に結合したトナー寸法の凝集体を形成すること；並びに、

(iii) 該静電的に結合した凝集粒子を加熱し、高分子樹脂、顔料及び随意に電荷調節剤を含む該トナー組成物を形成すること、を含むトナー組成物の製造方法が含まれている。

**【0012】**また、実施例において、本発明は、(i) トナーの約2～約10重量%の顔料例えばカーボンブラック例えばREGAL 330(商標名)、HOSTAPERM PINK(商品名)又はPV F A S T B L U E(商品名)を、カチオン性界面活性剤例えばジアルキルベンゼンジアルキルアンモニウムクロリド例えば花王から市販されているSANIZOL B-50(商品名)又はアルカリル・ケミカルスから市販されているMIRAPOL(商品名)を水の約0.5～約2重量%で含む水性混合物中に、高剪断装置例えばプリンクマン・ポリトロン又はIKAHモジナイザーを約3000～10000rpmの速度で約1～約120分間用いて分散することによって、イオン性顔料混合物を調製すること；(ii)前述のイオン性顔料混合物を、例えば、トナーの約8.8～約9.8重量%であり且つ、体積平均径で約0.1～約3μmのポリマー粒子寸法を有するスチレンブチルメタクリレート、PLIOTONE(商品名)又はスチレンブタジエンのような樹脂粒子と、反対イオン

性界面活性剤例えばアニオン性界面活性剤例えばドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸又はN E O G E N R (商品名) 約0.5～約2重量% (水に対して) とノニオン性界面活性剤例えばポリエチレンジリコール若しくはポリオキシエチレングリコールノニルフェニルエーテル又はG A Fケミカル・カンパニーから入手可能なI G E P A L 8 9 7 (商品名) 約0.5～約3重量% (水に対して) を含む水性懸濁物に添加し、それによって、顔料、電荷調節添加剤及び樹脂粒子を凝結即ちヘテロコアギュレーションさせ；(iii) 得られた凝結混合物を、高剪断装置例えばプリンクマン・ポリトロン又はI K Aホモジナイザーで約3000～約10000 rpmで約1～約120分間の時間で均質化し、それによって、ラテックス及び顔料の均質化混合物を得、更に、約250～約500 rpmで機械式攪拌器を用いて攪拌し、約0.5～約5 μmの平均体積径を有する静電的に安定な凝集体を形成し；(iv) 該凝集体粒子混合物を約50～約15% 固形分となるように水で稀釈すること；(v) 約60～約95℃にて約60～約600分間で該静電的に結合した凝集体複合体粒子を加熱して、約3～約7 μmの体積平均径を有し且つ、コルターカウンターによる測定で約1.2～約1.4の幾何寸法分布を有するトナー寸法にされた粒子を形成し；そして、洗浄、ろ過及び乾燥によって該トナー寸法にされた粒子を単離し、それによって、複合体トナー組成物を提供すること、を含むトナー組成物の製造方法に向けられている。それから隨意に、流動特性を改良するための流れ調整剤及び帶電特性を改良する電荷添加剤を、該トナーとブレンドすることによって添加して良く、このような添加剤には、A E R O S I L S (商標名) 即ちシリカ、金属酸化物例えばスズ、チタン等が含まれ、該トナーの約0.1～約10重量%で用いられる。

【0013】顔料分散物を得る好ましい方法は、用いられる顔料の形態に依存する。顔料が湿潤ケーキの形態、又は水を含む濃縮された形で入手される場合には、ホモジナイザーを用いて又は攪拌することによって簡単に分散され得る。他の例では、顔料が乾燥した形で入手され、それゆえ、分散剤例えば前述のイオン性若しくはノニオン性界面活性剤を隨意に添加して、例えばM-110微流動装置を用いて微流動化し、チャンバーを1～10回通過させることによって、又は超音波処理 (ソニケーション) 例えばブランソン700ソニケーター(Branson 700 sonicator) を用いて超音波処理して、水中での分散を実行する。

【0014】本発明の方法に選択される樹脂粒子には、例えば、ポリ(ステレン-ブタジエン)、ポリ(パラ-メチルスチレン-ブタジエン)、ポリ(メタ-メチルスチレン-ブタジエン)、ポリ(アルファ-メチルスチレン-ブタジエン)、ポリ(メチルメタクリレート-ブタジエン)、ポリ(エチルメタクリレート-ブタジエン)

ン)、ポリ(プロピルメタクリレート-ブタジエン)、ポリ(ブチルメタクリレート-ブタジエン)、ポリ(メチルアクリレート-ブタジエン)、ポリ(エチルアクリレート-ブタジエン)、ポリ(ブチルアクリレート-ブタジエン)、ポリ(スチレン-イソブレン)、ポリ(パラ-メチルスチレン-イソブレン)、ポリ(メタ-メチルスチレン-イソブレン)、ポリ(アルファ-メチルスチレン-イソブレン)、ポリ(メチルメタクリレート-イソブレン)、ポリ(エチルメタクリレート-イソブレン)、ポリ(プロピルメタクリレート-イソブレン)、ポリ(ブチルメタクリレート-イソブレン)、ポリ(メチルアクリレート-イソブレン)、ポリ(エチルアクリレート-イソブレン)、ポリ(プロピルアクリレート-イソブレン)、ポリ(ブチルアクリレート-イソブレン)、三元共重合体例えばポリ(スチレン-ブタジエン-アクリル酸)、ポリ(スチレン-ブタジエン-メタクリル酸)、グッドイヤー市販のP L I O T O N E (商品名)、ポリエチレン-テレフタレート、ポリプロピレン-テレフタレート、ポリブチレン-テレフタレート、ポリベンチレン-テレフタレート、ポリヘキサレン-テレフタレート、ポリヘプタレン-テレフタレート、ポリオクタレン-テレフタレート、P O L Y L I T E [商品名；ライクホールド(Reichhold)・ケミカル社]、P L A S T H A L L (商品名；ローム・アンド・ハース社)、C Y G A L (商品名；アメリカン・サイナミド)、A R M C O (商品名；アラムコ・コンポジット社)、A R P O L (商品名；アシュランド・ケミカル社)、C E L A N E X (商品名；セラネース・イング社)、R Y N I T E (商品名；デュポン社)及びS T Y P O L (商品名)からなる群より選ばれる既知のポリマーが包含される。選択される樹脂粒子は、一般に、具体例においてスチレンアクリレート、スチレンブタジエン、スチレンメタクリレート又はポリエステルとし得、種々の有効量例えばトナーの約8.5～約9.8重量%で存在し、小さい平均粒子寸法例えばロックハーベン・ナノサイズ粒子アナライザーによる測定で約0.01～約1 μmの平均体積径のものとし得る。他の樹脂の有効量は、適宜選択することができる。

【0015】本発明の方法に選択される樹脂粒子は、好ましくは乳化重合方法により製造され、このような方法に用いられるモノマーは、スチレン、アクリレート、メタクリレート、ブタジエン、イソブレン、並びに、隨意的には酸性若しくは塩基性のオレフィンモノマー例えばアクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアルキル若しくはトリアルキルアクリルアミド若しくはメタクリルアミドの第四アンモニウムハライド、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニル-N-メチルピリジニウムクロリド等からなる群より選択され得る。酸性若しくは塩基性の基の存在は隨意であり、

このような基はポリマー樹脂の約0.1～約10重量%の種々の量で存在し得る。既知の連鎖移動剤例えればドデカンチオール又は四塩化炭素も、乳化重合により樹脂粒子を製造する場合に選ぶこともできる。約0.01～約3μmの樹脂粒子を得る他の方法は、例えば米国特許第3,674,736号に開示されているポリマー微懸濁方法、例えば同時係属している米国出願第921,165に開示されているようなポリマー溶液微懸濁方法、機械式微粉碎方法又は他の既知の方法から選択され得る。

【0016】種々の既知の着色剤又は顔料は、トナー中で例えばトナーの約1～約25重量%の有効量で存在し、好ましくは約1～約15重量%の量で存在し、選択され得る着色剤又は顔料には、カーボンブラック例えればREGAL 330(商標名)；マグネタイト例えばモベイ・マグネタイト、MO 8029(商標名)、MO 8060(商標名)；コロンビアン・マグネタイト；MAPICO BLACKS(商標名)及び表面処理されたマグネタイトが含まれる。一般に、選択され得る着色顔料はシアン、マゼンタ若しくはイエロー顔料及びその混合物である。着色されたマグネタイト例えばMAPICO BLACK(商標名)の混合物及びシアン成分も、本発明の方法に顔料として選択され得る。選択された顔料は、種々の有効量例えばトナーの約1～約6.5重量%、好ましくは約2～約12重量%で存在する。

【0017】前記トナーは、有効量例えば0.1～5重量%で既知の電荷剤例えばアルキルビリジニウムハライド、重硫酸塩、米国特許第3,944,493号；同第4,007,293号；同第4,079,014号；同第4,394,430号及び同第4,560,635号の電荷調節剤等を含み、該米国特許は、ジテアリルジメチルアンモニウムメチルスルフェート電荷剤を有するトナーを例示し、これらを全て援用して本文の一部とする。

【0018】実施例において、有効量例えば0.1～約25重量%で使われる界面活性剤は、例えばノニオン性界面活性剤例えばポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、メタロース、メチセルロース、エチセルロール、プロビルセルロース、ヒドロキシエチセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ジアルキルフェノキシポリ(エチレンオキシ)エタノール〔ローヌ・ブーランからIGEPAL CA-210(商品名)、IGEPAL CA-520(商品名)、IGEPAL CA-720(商品名)、IGEPAL CO-890(商品名)、IGEPAL CO-72

0(商品名)、IGEPAL CO-290(商品名)、IGEPAL CO-210(商品名)、ANTAROX 890(商品名)及びANTAROX 897(商品名)として入手可能]を含む。ノニオン性界面活性剤の有効濃度は、例えば共重合体樹脂を製造するために用いられるモノマーの約0.01～約10重量%であり、好ましくは約0.1～約5重量%である。

【0019】本発明のトナーの製造及び本発明の方法に選択されるアニオン性界面活性剤の例は、例えばドデシル硫酸ナトリウム(SDS)、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルナフタレン硫酸ナトリウム、ジアルキルベンゼンアルキル硫酸塩及びスルホン酸塩、アルドリッヒから入手可能なアビエチン酸(abietic acid)、花王から入手可能なNEOGEN R(商品名)、NEOGEN SC(商品名)等である。一般に用いられるアニオン性界面活性剤の有効濃度は、例えば共重合体樹脂の製造に用いられるモノマーの約0.01～約10重量%、好ましくは約0.1～約5重量%である。

【0020】本発明のトナー及び製造方法に選択されるカチオン性界面活性剤の例は、例えびジアルキルベンゼンアルキルアンモニウムクロリド、ラウリルチルメチルアンモニウムクロリド、アルキルベンジルメチルアンモニウムクロリド、アルキルベンジルジメチルアンモニウムプロミド、ベンザルコニウムクロリド、セチルピリジニウムプロミド、C<sub>12</sub>、C<sub>15</sub>トリメチルアンモニウムプロミド、四級化ポリオキシエチルアルキルアミンのハライド塩、ドデシルベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、アルカリル・ケミカル・カンパニーから入手可能なMIRAPOL(商品名)及びALKAAQUA T(商品名)、花王ケミカルから入手可能なベンザルコニウムクロリドであるSANIZOL(商品名)等並びに、これらの混合物である。この界面活性剤は種々の有効量例えば水の約0.1～約5重量%で用いられる。好ましくはラテックス製造に用いられるアニオン性界面活性剤との凝結に用いられるカチオン性界面活性剤のモル比が0.5～4、好ましくは0.5～2の範囲内である。

【0021】洗浄又は乾燥後にトナー組成物に添加され得る表面添加剤には、例えば、金属塩、脂肪酸の金属塩、コロイド状シリカ、これらの混合物等が含まれ、これらの添加剤は、通常、約0.1～2重量%の量で存在する。米国特許第3,590,000号；同第3,720,617号；同第3,655,374号及び同第3,983,045号が参考され、これらを全て援用して本文の一部とする。好ましい添加剤には、0.1～2%の量のステアリン酸亜鉛及びデグッサから入手可能なAEROSIL R972(商標名)が含まれ、凝集工程の間に添加され、又は形成されたトナー生成物へブレンドされ得る。

【0022】現像液組成物は、本発明の方法により得られたトナーと既知のキャリア粒子を混合することによって製造され得、これには例えば約2～約8%トナー濃度で、コートされたキャリア例えばスチール、フェライト等が含まれる。米国特許第4, 937, 166号及び同第4, 935, 326号を参照のこと。これらを援用して本文の一部とする。

### 【0023】

【実施例】成分の%量は、別途示されなければ全トナー成分を基準としている。

【0024】トナー樹脂の製造：本発明の凝集工程においてトナー粒子を製造するために選択された乳化物（ラテックス）即ち微懸濁粒子は、下記のようにして製造された：

ラテックスA：176 gのスチレン、24 gのブチルアクリレート、4 gのアクリル酸及び6 gのドデカンチオールが、4. 5 gのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムアニオン性界面活性剤〔60%の活性成分を含むNEOGREN R（商品名）〕、4. 3 gのポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルノニオン性界面活性剤〔70%有効成分のANTAROX 897（商品名）〕及び2 gの過硫酸カリウム開始剤が溶解された300 mlの脱イオン水と混合された。この乳化物は、それから70℃で8時間重合された。40%固体分を含み、ブロックハーベン・ナノサイザーによる測定で106 nmの粒子寸法を有するラテックスが得られた。デュポンDSCによる測定でTg = 74℃、ヒューレット・パッカードGPCによる測定でMw = 46000及びMn = 7700であった。この後、このラテックスを実施例1～5及び8のトナー製造に選択された。

【0025】ラテックスB：176 gのスチレン、24 gのブチルアクリレート及び5 gのドデカンチオールが、4. 5 gのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムアニオン性界面活性剤（60%有効成分）、4. 3 gのポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルノニオン性界面活性剤（70%有効成分）の水溶液300 mlと混合され、2 gの過硫酸カリウムが開始剤として添加された。得られた乳化物は、70℃で8時間重合された。93 nmの粒子寸法を有し、Tg = 75℃、Mw = 73000及びMn = 7800であるラテックスが得られた。この後、このラテックスは実施例6のトナー製造に選択された。

【0026】ラテックスC：176 gのスチレン、24 gのブチルアクリレート、16 gのアクリル酸及び5 gのドデカンチオールが、4. 5 gのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムアニオン性界面活性剤（60%有効成分）、4. 3 gのポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルノニオン性界面活性剤（70%有効成分）及び2 gの過硫酸カリウム開始剤の水溶液300 mlと混合された。得られた乳化物は、70℃で8時間重合され

た。106 nmの粒子寸法を有し、Tg = 68. 5℃、Mw = 110000及びMn = 6000であるラテックスが得られた。この後、得られたラテックスは、実施例7のトナー製造に選択された。

【0027】ラテックスD：352 gのスチレン、48 gのブチルアクリレート、32 gのアクリル酸、12 gのドデカンチオール及び16 gのVAZO 52（商品名）開始剤が振盪され、該開始剤を溶解させた。得られた有機相は、10000 rpmで2分間、9 gのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（60%有効成分）、10 gのポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（70%有効成分）の水溶液1200 mlと共に均質化され、そして、4 gのヨウ化カリウムが添加されて乳化重合を阻止した。得られた微懸濁物は、70℃6時間で重合された。70 nmの平均粒子寸法の粒子が、Mw = 50000及びMn = 4000で得られた。この後、これらの粒子は実施例9～11のトナー製造に選択された。

### 【0028】トナー粒子の製造

【実施例1】10重量%の添加量の2. 4 gの乾燥FANAL PINK（商品名）顔料（ローダミンB型）が、0. 5 gのアルキルベンジルジメチルアンモニウムクロリドカチオン性界面活性剤を含有する120 mlの脱イオン水に、ウルトラソニック・プローブを2分間用いて分散された。次いで、該顔料のカチオン性分散物は、60 mlのラテックスA（40%固形分、2%アクリル酸）をゆっくり添加しながら、プリンクマン・プローブにより2分間10000 rpmで均質化された。この混合物は、120 mlの水で稀釈され、それから反応ガマに移された。24時間約25℃の室温で攪拌（250 rpm）した後、顕微鏡観察により、均一寸法の着色された粒子クラスターは、顔料粒子とラテックス粒子との凝集として現れており、それらの成長が達成されていることがわかった。スチレン、ブチルアクリレート、アクリル酸（ST/BT/AA）樹脂90%と顔料10%とを含む水中粒子の少量の試料10 gが採取され、80℃まで2時間加熱されて粒子を融合し、それらの寸法は、それからコルターカウンターにより測定された。9. 9 μmの平均体積径の粒子が、GSD = 1. 16で得られ、コルターカウンターの追跡で、4 μm未満の粒子がなかったことを示した。

【0029】この反応ガマの内容物は、更に24時間（総時間48時間）攪拌され、80℃まで2時間加熱されて、粒子を融合させ、粒子寸法は、コルターカウンターにより再度、測定した。10. 0 μmの粒子（90%樹脂（ST/BA/AA）及び10%顔料）が、GSD = 1. 16で得られ、全ての微粒子が使い尽くされた後に、微粒子寸法における更なる伸びがなかったことを示した。前記した添加された10重量%の顔料により得られた前述のマゼンタトナー粒子は、Tg = 72℃、Mw

= 4 3 0 0 0 及び M n = 1 2 5 0 0 であった。トナー粒子の収率は、9 8 % であった。

【0 0 3 0】 [実施例 2] 1 0 重量% の添加量の 2. 4 g の乾燥 F A N A L P I N K (商品名) 順料 (ローダミン B 型) が、0. 2 5 g のアルキルベンジルジメチルアンモニウムクロリドカチオン性界面活性剤を含有する 1 2 0 m l の脱イオン水に、ウルトラソニック・プローブを 3 分間用いて分散された。この後、該順料のカチオン性分散物は、6 0 m l のラテックス A (4 0 % 固形) をゆっくり添加しながら、プリンクマン・プローブにより 2 分間 1 0 0 0 0 r p m で均質化された。この混合物は、1 2 0 m l の水で稀釈され、それから反応ガマに移された。2 4 時間、室温において攪拌 (2 5 0 r p m) した後、顕微鏡観察により、均一寸法の着色された粒子クラスターを確認した (順料粒子とラテックス粒子との凝集並びにその成長が達成された)。少量の試料 1 8 g が取り出され、8 0 ℃まで 2 時間加熱されて粒子を融合し、それらの寸法が、コルターカウンターにより測定された。6. 2 μ m の粒子が、G S D = 1. 3 3 で得られた。微粒子 (1. 3 ~ 4 μ m の粒子) の数は、5 0 % を越えていた。この反応ガマの内容物は、更に 4 8 時間 (合計で 9 6 時間) 攪拌され、8 0 ℃まで 2 時間加熱されて粒子を融合し、粒子寸法は、コルターカウンターにより再度、測定した。6. 4 μ m の粒子が、G S D = 1. 2 1 で得られ、微粒子の数は 2 0 % に減少した。乾燥後、粒子は、再測定され 6. 4 μ m (G S D = 1. 2 1) であった。微粒子の数は各時点で約 2 0 % であった。これは、洗浄及び乾燥工程において粒子 (微粒子) の遊離がないことを示す。前記した添加された順料を 1 0 重量% 有する前述のマゼンタトナー粒子は、T g = 7 2 ℃、M w = 4 3 0 0 0 及び M n = 1 2 5 0 0 であった。トナー粒子の収率は、9 7 % であった。

【0 0 3 1】 [実施例 3] 2. 4 g の乾燥 Y E L L O W 1 7 順料 (1 0 % 添加量) が、0. 2 5 g のアルキルベンジルジメチルアンモニウムクロリドを含有する 1 2 0 m l の脱イオン水に、ウルトラソニック・プローブを 3 分間用いて分散された。次いで、該順料のカチオン性分散物は、6 0 m l のラテックス A (4 0 % 固形分) をゆっくり添加しながら、プリンクマン・プローブにより 2 分間 1 0 0 0 0 r p m で均質化された。この混合物は、1 2 0 m l の水で稀釈され、それから反応ガマに移された。2 4 時間、室温において攪拌 (2 5 0 r p m) した後、少量の試料 1 0 g が採取され、2 時間 8 0 ℃まで加熱されて粒子を融合し、それらの寸法は、コルターカウンターにより測定された。平均 3. 6 μ m の粒子が、G S D = 1. 5 6 で得られた。この時点で 0. 2 5 g のアルキルベンジルジメチルアンモニウムクロリド (カチオン性界面活性剤) が添加され、反応ガマ内容物は、更に 2 4 時間攪拌され、8 0 ℃まで 2 時間加熱されて粒子を融合させ、この粒子寸法はコルターカウンター

により測定された。スチレン (8 8 部)、ブチルアクリレート (1 2 部) 及びアクリル酸 (2 部) 並びにイエロー顔料 (トナーの 1 0 重量%) を含み、9. 2 μ m の平均体積径及び 1. 2 7 の G S D を有する得られたトナー粒子は、反対イオン性界面活性剤の濃度を増加させることによって、粒子寸法は増加し得、G S D は改良され得ることを示す。トナー粒子は、それから湯 (5 0 ℃) を用いてろ過することによって洗浄され、凍結乾燥器において乾燥された。製造されたトナーは、T g = 7 3 ℃ (D S C による測定)、M w = 4 3 0 0 0 及び M n = 1 2 6 0 0 (G P C による測定) を有していた。乾燥トナー粒子の収率は、9 7 % であった。

【0 0 3 2】 湯を用いたろ過による洗浄及び凍結乾燥器による乾燥は、別途示されない限り、全ての実施例において用いられている; 最終トナーにおける全ての実施例の樹脂は、特に断らない限り、この実施例 3 に示されたものである。

【0 0 3 3】 [実施例 4] 1. 2 g の P V F A S T B L U E (商品名) 順料 (フタロシアニド) (5 % 添加量) が、0. 2 5 g のアルキルベンジルジメチルアンモニウムクロリドを含有する 1 2 0 m l の脱イオン水に、2 分間ウルトラソニック・プローブを用いて分散された。次いで、該順料のカチオン性分散物は、6 0 m l のラテックス A をゆっくり添加しながら、プリンクマン・プローブにより 2 分間 1 0 0 0 0 r p m で均質化された。この混合物は反応ガマに移された。7 2 時間、室温において攪拌 (2 5 0 r p m) した後、少量の試料 1 0 g が採取され、8 0 ℃まで 2 時間加熱されて、粒子を融合させ、それらの寸法は、コルターカウンターにより測定された。2. 8 μ m の粒子が、G S D = 1. 5 3 で得られた。この時点で 0. 5 g のアルキルベンジルジメチルアンモニウムクロリド (カチオン性界面活性剤) が添加され、反応ガマ内容物は更に 2 4 時間攪拌され 2 時間 8 0 ℃まで加熱されて粒子を融合し、この粒子寸法はコルターカウンターにより測定された。スチレン (8 8 部)、ブチルアクリレート (1 2 部) 及びアクリル酸 (2 部) 並びにシアノフタロシアニン顔料 (トナーの 5 重量%) を含み且つ 5. 1 μ m のトナー粒子は、1. 3 5 (コルター・カウンター測定) の G S D で得られた。形成されたトナー粒子は、実施例 3 に示されるようにろ過により洗浄され、凍結乾燥器において乾燥された。該トナーは、T g = 7 3 ℃ (D S C により測定)、M w = 4 3 0 0 0 及び M n = 1 2 5 0 0 (G P C により測定) を有していた。トナーの収率は、9 6 % であった。

【0 0 3 4】 [実施例 5] 2. 4 g のカーボンブラック [R E G A L 3 3 0 (商標名)] (1 0 % 添加量) が、0. 2 5 g のアルキルベンジルジメチルアンモニウムクロリドを含有する 1 2 0 m l の脱イオン水に、ウルトラソニック・プローブを 3 分間用いて分散された。次いで、該順料のカチオン性分散物は、6 0 m l のラテッ

クスA（40%固形）をゆっくり添加しながら、プリンクマン・プローブにより2分間10000 rpmで均質化された。16時間、反応ガマ（反応ガマ全体は適性寸法例えれば1リットルの容器を意味する）において攪拌し、2時間80℃で加熱して、スチレン（88部）、ブチルアクリレート（12部）及びアクリル酸（2部）並びにカーボンブラック顔料（トナーの10重量%）を含み、 $5.4\mu\text{m}$ のトナー粒子は、1.24（コルター・カウンター測定）のGSDで得られた。該トナー粒子は、実施例3に示されるようにろ過により洗浄され、凍結乾燥器において乾燥され、このトナーは、Tg = 73℃（DSCによる測定）、Mw = 58000及びMn = 12900（GPCによる測定）を有していた。トナー粒子の収率は、95%であった。

【0035】〔実施例6〕2.4gのFINAL PINK（商標名）顔料（10%添加量）が、0.25gのアルキルベンジルジメチルアンモニウムクロリドを含有する120mlの脱イオン水に、ウルトラソニック・プローブを2分間用いて分散された。次いで、該顔料のカチオン性分散物は、60mlのラテックスB（アクリル酸を含有しない）をゆっくり添加しながら、プリンクマン・プローブにより2分間10000 rpmで均質化された。この混合物は120mlの水で稀釈され、それから反応ガマに移された。少量の試料10gが0時間において採取され、加熱して融合された。コルター・カウンター測定は、この時点で微粒子（1.3~4μm）が87%の集団であり、幾つかの画像凝集体が>16μmであることを示した。室温で72時間攪拌後、反応ガマ内容物は80℃まで2時間加熱されて、粒子を融合した。 $7.4\mu\text{m}$ のトナー粒子は、GSD = 1.3で得られた。このトナー粒子は、実施例3にあるように洗浄及び乾燥され、10重量%のマゼンタ顔料を含みアクリル酸を含有しないスチレン（88部）及びブチルアクリレート（12部）のマゼンタトナー粒子が、Tg = 75℃（DSCによる測定）、Mw = 73000及びMn = 7800（GPCによる測定）で得られた。トナーの収率は、95%であった。

【0036】〔実施例7〕2.4gのFINAL PINK（商標名）顔料が、0.25gのアルキルベンジルジメチルアンモニウムクロリド（カチオン性界面活性剤）を含有する120mlの脱イオン水に、ウルトラソニック・プローブを2分間用いて分散された。次いで該顔料のカチオン性分散物は、60mlのラテックスC（アニオン性、40%固体分、8%アクリル酸）をゆっくり添加しながら、プリンクマン・プローブにより2分間10000 rpmで均質化された。この後、この混合物は反応ガマに移された。48時間の室温における攪拌後、凝集体は観察されなかった（99%微粒子）。この時点で、更に0.25gのアルキルベンジルジメチルアンモニウムクロリドが添加された。次いで反応ガマ内容

物は、72時間攪拌され80℃まで2時間加熱されて、粒子を融合した。マゼンタ顔料10重量%を含み、スチレン（88部）及びブチルアクリレート（12部）、アクリル酸（2部）のトナー粒子は、 $5.0\mu\text{m}$ であり、GSD = 1.20（コルター・カウンターにおける測定）で得られた。この実験は、表面における極性基の濃度（アクリル酸濃度）が増加することによって、一層多くのカチオン性界面活性剤が、凝集を生じるために用いられる（一層多くのカチオン性界面活性剤がアクリル酸による乳化物の一層高い表面電荷を中性化する）ことを示した。アクリル酸を用いない実施例6を参照のこと。また、より小さい粒子が得られた。トナー粒子の収率は、98%であった。

【0037】〔実施例8〕6.5gのHOSTAPER MPINK（商品名）顔料の湿潤ケーキが、60mlの水に、ウルトラソニック・プローブを1分間用いて分散された。この後、この分散物は、60mlの乳化物A（アニオン性）が添加されながら、プリンクマン・プローブ（20mm）により均質化された。ポリトロニング（polytroining）を10分間した後、0.2gのカチオン性界面活性剤が、攪拌されたままで添加された。次いで得られた「ハイップ・クリーム」は、120mlの水で稀釈された。室温で24時間攪拌後、反応ガマ内容物は75℃まで2時間加熱されて、粒子を融合した。 $5.1\mu\text{m}$ の粒子寸法にされGSD = 1.39（コルター・カウンターにおける測定）を有するトナーが得られた。スチレン（88部）、ブチルアクリレート（12部）及びアクリル酸（2部）並びにキナクリドンマゼンタ顔料（トナーの10重量%）を含むこれらの粒子は、Tg = 73℃（DSCにおける測定）、Mw = 43000及びMn = 12500（GPCにおける測定）を有していた。トナー粒子の収率は、96%であった。

【0038】〔実施例9〕10gのHOSTAPERMPINK（商品名）顔料の湿潤ケーキが、100mlの水に、2時間、ボールミリングによって分散された。この分散物に150gの微懸濁物Dが添加された。スライサーは3時間、1200 rpmでグレルコ(Geerc)・ホモジナイザーを用いて混合された。顕微鏡観察により、かなりの数の微粒子を示した。この時点で0.2gのカチオン性界面活性剤（アリキルベンジルジメチルアンモニウムクロリド）が導入され、1200 rpmで2時間混合された。粒子の凝集が認められた。この凝集体は70℃まで3時間加熱されて、粒子を融合した。トナー粒子は、それから洗浄され分析されて、粒子寸法（平均体積径）が $12.9\mu\text{m}$ であり、GSD = 1.27（コルター・カウンターによる測定）であった。これらのトナーは、スチレン（88部）、ブチルアクリレート（12部）及びアクリル酸（2部）並びにキナクリドンマゼンタ顔料を含む粒子であった。マゼンタトナー粒子の収率は、96%であった。

【0039】〔実施例10〕3.6gの乾燥P V F A S T B L U E (商品名) 顔料は、0.5gのアルキルベンジルジメチル塩化アンモニウム(カチオン性界面活性剤)を含有する200mlの水に、ウルトラソニック・プローブを2分間用いて分散された。その後この分散物は、ポリトロンで1分間剪断された。ポリトロニングしながら、200gのラテックスD(36%固体)が添加され、1分間ポリトロニングをした。次いで、得られた「クリーム状」流体は室温で24時間攪拌された。少量の試料が採取され、攪拌しながら70℃まで1時間加熱された。粒子寸法測定により、GSD=1.23を有する $6.7\mu\text{m}$ 粒子であることが示された。残りの試料は、70℃で加熱され、融合された。GSD=1.33を有する $10.0\mu\text{m}$ 粒子が得られた。トナー粒子は、ろ過によって洗浄され、凍結乾燥器において乾燥された。このトナー粒子の収率は、95%であった。

【0040】〔実施例11〕5.4gの乾燥Y E L L O W 17顔料(10%)は、0.3gのアルキルベンジルジメチルアンモニウムクロリド(カチオン性界面活性

剤)を含有する150mlの水に、ウルトラソニック・プローブを2分間用いて分散された。この後、この分散物は1分間ポリトロンで剪断された。ポリトロニングしながら、150gのラテックスD(54gの固体分)が添加され、ポリトロニングを1分間した。次いで、得られた「ホップ・クリーム」は、50mlの水で稀釀され、24時間室温で攪拌された。次いで、得られたトナースラリーは、攪拌しながら70℃まで1時間加熱され、トナー粒子は、洗浄され乾燥されて、粒子寸法が測定された。トナー粒子は、スチレン(88部)、ブチルアクリレート(12部)及びアクリル酸(2部)並びに10重量%のイエロー顔料を含み、 $11.6\mu\text{m}$ であり、GSD=1.32(コルター・カウンターによる測定)であった。トナー粒子の収率は、97%であった。

【0041】従来の方法によるトナー収率は、60%以下であり、これは例えば米国特許第4,996,127号及び同第4,797,339号を参照のこと;また、これらの方法を用いると、例えば所望のGSDを得るために分級が必要であった。

#### フロントページの続き

(72)発明者 ラジ ディー. パテル  
カナダ国 エル6エイチ 3エル2 オン  
タリオ州オークヴィル ペン ストリート  
2051

(72)発明者 ゲリノ ジー. サクリパンテ  
カナダ国 エル6ジェイ 7ケイ6 オン  
タリオ州オークヴィル アデイングハム  
クレセント 2578